

## EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

**Publication number:** JP2003181293 (A)

**Publication date:** 2003-07-02

**Inventor(s):** ITO YUSUKE; ISHIBASHI KAZUNOBU; TAMURA HIROSHI; MIYAKE KEIJI

**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CORP

**Classification:**

- international: *B01D53/94; B01J23/46; B01J23/63; B01J23/652; B01J23/656; B01J23/89; B01J37/02; B01D53/94; B01J23/46; B01J23/54; B01J23/89; B01J37/00; (IPC1-7): B01J23/89; B01D53/94; B01J23/46; B01J23/63; B01J23/652; B01J23/656; B01J37/02*

- European:

**Application number:** JP20020296386 20021009

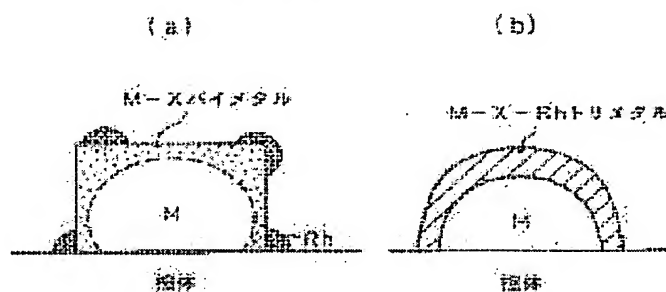
**Priority number(s):** JP20020296386 20021009; JP20010313084 20011010

### Abstract of JP 2003181293 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an exhaust gas cleaning catalyst which is capable of suppressing sintering of a catalytic component, and exhibits high catalytic performance stably with time. ;  
**SOLUTION:** The exhaust gas cleaning catalyst is characterized in that at least one (M) of Pt and Pd and at least one kind (X) selected from transition metals (except Pt, Pd, Au and Rh) are supported on the same carrier and if desired, Rh can be supported on the carrier. ; COPYRIGHT: (C) 2003,JPO

図 1

本発明の触媒の断面図を示す図



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-181293  
(P2003-181293A)

(43) 公開日 平成15年7月2日(2003.7.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
B 0 1 J 23/89	Z A B	B 0 1 J 23/89	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		23/46	3 1 1 A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/46	3 1 1	37/02	1 0 1 Z
23/63		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
23/652		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-296386(P2002-296386)

(22) 出願日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(31) 優先権主張番号 特願2001-313084(P2001-313084)

(32) 優先日 平成13年10月10日(2001.10.10)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 伊藤 祐介

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 石橋 一伸

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

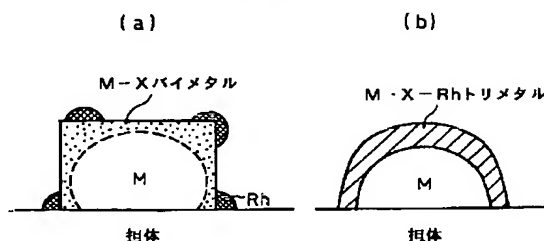
(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 触媒成分のシンタリングが抑制され、経時的に安定して触媒性能を発揮する排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 同じ担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択された少なくとも1種(X)(Pt、Pd、Au、及びRhを除く)、並びに所望によりRhが担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

図1 本発明の触媒の想定される形態



【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択された少なくとも1種(X)(Pt、Pd、Au、及びRhを除く)が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 同一担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択された少なくとも1種(X)(Pt、Pd、Au、及びRhを除く)が共存する合金粒子が担持されてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 同一担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属から選択された少なくとも1種(X)(Pt、Pd、Au、及びRhを除く)、及びRhが担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 同一担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属から選択された少なくとも1種(X)(Pt、Pd、Au、及びRhを除く)、及びRhが共存する合金粒子が担持されてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 X/Mの質量比が0.005~0.3であり、かつRh/Mの質量比が0.05~0.5である請求項1~4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 Xが、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Mo、Ru、Cu、Ce、及びNdから選択された少なくとも1種である請求項1~4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 合金粒子の粒子径が0.5~20nmである請求項2又は4に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 合金粒子の粒子径が0.5~10nmである請求項2又は4に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 還元剤、錯化剤、及び緩衝剤を含む水溶液中において、担体上に担持させたPtとPdの少なくとも一方の粒子に遷移金属の錯体を吸着もしくは還元させてPtとPdの少なくとも一方の粒子の上に析出させ、焼成によりPtとPdの少なくとも一方と遷移金属とを合金化させることを特徴とする、請求項2又は4記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項10】 前記還元剤、錯化剤及び緩衝剤のいずれもが硫黄を含まないことを特徴とする、請求項9記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温雰囲気下での触媒成分のシンタリングが顕著に抑制され、高い耐久性を有する触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)等が含まれ、これらの有害物質は、一般に、白金(Pt)、金(Au)、パラジウム(P

d)、ロジウム(Rh)等の貴金属を触媒成分とする排気ガス浄化用触媒によって浄化される。

【0003】これらの排気ガス浄化用触媒は、通常、金属酸化物の担体に上記の触媒成分を担持して構成されるが、これらの有害物質の浄化反応を効率的に促進するためには、触媒成分が排気ガスとの高い接触面積を呈するように、担体上に触媒成分が高分散に担持されることが必要である。そして、この高分散の担持状態が、排気ガス雰囲気下で経時的に維持されることが必要である。

【0004】例えば、自動車用エンジンの排気ガス浄化用触媒の場合、常温と約1000℃の間で温度が繰り返して変動し、かつ比較的HCとCOの濃度が高くO<sub>2</sub>濃度が低い還元性雰囲気と、比較的HCとCOの濃度が低くO<sub>2</sub>濃度が高い酸化性雰囲気が繰り返される条件下で、触媒成分の高分散の担持状態が維持される必要がある。

【0005】しかしながら、上記の貴金属の触媒成分には、こうした雰囲気に長期間曝されると、触媒成分が担体上を移動して肥大化した粒子を形成する、いわゆるシンタリングを生じる性質がある。このため、触媒成分は、排気ガスとの高い接触面積を維持することができず、排気ガスの浄化性能が経時的に低下するという問題がある。

【0006】ところで、本出願人は、先に、RhとPtが別々の担体に担持され、さらにNO<sub>x</sub>吸蔵材と遷移金属が別々の担体に担持された排気ガス浄化用触媒を提案し(特許文献1)、また、種々の合金触媒が担持された排気ガス浄化用触媒を提案している(特許文献2)。しかし、これらの文献に開示の触媒系では、触媒成分のシンタリング抑制に関する顕著な効果は見出されていない。

【0007】

【特許文献1】特開平10-33984号公報

【特許文献2】特開平11-156193号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、かかる触媒成分のシンタリングが抑制され、経時的に安定して高い触媒性能を発揮する触媒を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、同一担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択された少なくとも1種(X)(Pt、Pd、Au、及びRhを除く)が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。即ち、本発明の触媒は、第1の態様において、PtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択された少なくとも1種(X)が、同じ担体に担持されて構成される触媒である。

【0010】また、上記の目的は、同じ担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択され

た少なくとも1種(X) (Pt、Pd、Au、及びRhを除く) が共存する合金粒子が担持されてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。即ち、本発明の触媒は、第2の態様において、PtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択された少なくとも1種(X) が担体上で合金粒子を形成した触媒である。

【0011】また、上記の目的は、同じ担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属から選択された少なくとも1種(X) (Pt、Pd、Au、及びRhを除く)、及びRhが担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。即ち、本発明の触媒は、第3の態様において、PtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属から選択された少なくとも1種(X)、及びRhの触媒成分が、同じ担体に担持されて構成される触媒である。

【0012】さらに、上記の目的は、同じ担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属から選択された少なくとも1種(X) (Pt、Pd、Au、及びRhを除く)、及びRhが共存する合金粒子が担持されてなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。即ち、本発明の触媒は、第4の態様において、PtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属から選択された少なくとも1種(X)、及びRhが担体上で合金粒子を形成した触媒である。

【0013】こうした本発明の触媒において、シンタリングが抑制され、高い排気ガス浄化性能を継続して発揮することができるメカニズムは、以下のように考えられる。第1の態様の触媒は、PtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択された少なくとも1種(X) を、また第3の態様の触媒は、PtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属から選択された少なくとも1種(X)、及びRhを、例えば、溶解性の金属化合物の溶液を用いて担体上に担持して調製することで、触媒成分は、担体の表面全体に、極めて微細な高分散の状態で担持されることができる。

【0014】このようにして調製された触媒は、高分散の担持状態の触媒成分により、高い初期活性の触媒性能を発揮することができる。次いで、高温の排気ガスに長期間曝されることにより、触媒成分のシンタリングが生じるが、ここで、第1の態様の触媒は、シンタリングによって第2の態様の触媒に移行し、また第3の態様の触媒は、シンタリングによって第4の態様の触媒に移行し、この第2及び第4の態様の触媒においては、実質的にシンタリングが停止し、むしろ初期活性よりも高い触媒性能を発揮する。

【0015】即ち、PtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属(X)、又はPtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属(X)、及びRhが、同じ担体に高分散の状態で担持されたこれらの触媒成分は、高温の排気ガ

スに曝されることにより担体上を移動し、担体上で合金粒子を形成する。そして、一旦この合金粒子が形成されると、高温の排気ガスにさらに曝されても、粒子径のそれ以上の肥大化が起こらず、触媒成分の高分散の担持状態が維持され、むしろ初期活性よりも高い触媒性能を継続して発揮することができる。

【0016】こうした第1又は第3の態様の触媒から第2又は第4の態様の触媒に移行し、第2及び第4の態様の触媒においては実質的にシンタリングが停止することは、後述の実施例に記載するように、透過型電子顕微鏡(TEM)による形態観察によって実証されている。このように、本発明は、PtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属(X)が、又はPtとPdの少なくとも一方(M)、遷移金属(X)、及びRhが、シンタリングによって、これらの成分が共存する合金粒子を形成し、それによって以降のシンタリングが停止するといった特異な現象に基づくものである。

【0017】このような現象が起きる理由は、必ずしも明らかではないが、本発明者は以下のように推測する。担体上のPtとPdの少なくとも一方(M)と微量の遷移金属(X)は、シンタリングによって、図1(a)に示するような数原子層のM-Xバイメタリックシェルを形成し、それによって、Pt又はPdの気相を介した移動等の原子移動が抑制される。このシェルの厚さは数原子層と極めて薄いため、Mの活性は実質的に阻害されない。

【0018】このシェルは角を有して形成される傾向にあり、即ち、担体と格子整合性を有して結晶化するため、粒子のランダムウォーク等の粒子移動が抑制され、したがって、粒子を担体に固定する作用を奏し、さらに、Rhは高融点であるため、このM-X粒子に対してピン止め効果を与え、これらの作用により、以降のシンタリングが停止されるものと考えられる。このほか、図1(b)に示すような、高融点のM-X-RhトリメタリックシェルがPt又はPdの周囲に形成され、これにより同様に、原子移動と粒子移動が抑制されることも考えられる。

【0019】そして、このようにして移動を抑制されたM-X又はM-X-Rhの微細な合金粒子は、高温の排気ガス雰囲気中に曝される中で、電子状態が触媒性能に関して最適化され、それによって、初期活性よりもむしろ高い触媒性能が持続されるものと考えられる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の第1の態様は、担体上にPtとPdの少なくとも一方(M)、及び遷移金属から選択された少なくとも1種(X) が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。この担体は、アルミナ、シリカ、ジルコニアのような酸化物のほか、シリカ-アルミナ、ジルコニア-セリア、アルミナ-セリア-ジルコニア、セリア-ジルコニア-イットリア、ジルコニア-カルシアのような複合酸化物からなり、平均粒子径が1

$\mu\text{m}$ 以下の微粒子からなるものが好適に使用可能である。

【0021】このような担体にPt又はPdを担持するのは、例えば、白金ジニトロジアンミンPt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、塩化白金酸H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O等の白金化合物を用い、又は硝酸パラジウムPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、塩化パラジウムPdCl<sub>2</sub>等のパラジウム化合物を用い、蒸発乾固法、含浸法、沈殿法、イオン交換法、吸着法、還元析出法等によって行うことができる。

【0022】遷移金属の担持は、同様に、遷移金属の硝酸塩、塩化物、酢酸塩、炭酸塩等を用い、蒸発乾固法、含浸法、沈殿法、イオン交換法、吸着法、還元析出法等によって行うことができる。好ましくは、遷移金属の担持は、水溶液中で遷移金属のイオンを生成する化合物の水溶液に還元剤を添加し、遷移金属のイオンを還元することによって不溶性にし、遷移金属の粒子を析出させる仕方により行う。

【0023】具体的には、遷移金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、炭酸塩等の化合物を、上記のPtとPdの少なくとも一方を担持した担体の水系スラリーに溶解させ、このスラリーに、クエン酸三ナトリウム二水和物C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>・2H<sub>2</sub>O、ヒドラジンN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、チオ硫酸ナトリウムNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、チオ硫酸カリウムK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、チオ硫酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、亜硫酸ナトリウムNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、ホウ水素化物、次亜リン酸塩、クエン酸塩、ギ酸CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、シュウ酸CH<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の還元剤(錯体を形成させる錯化剤としての機能も兼ねる)と、L-アスコルビン酸ナトリウムC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Na、エチレンジアミン四酢酸塩等の緩衝剤を添加して遷移金属のイオンを還元し、遷移金属の微粒子を析出させる。

【0024】ここで、還元剤、錯化剤、及び緩衝剤は硫黄を含まないものを用いることが好ましい。硫黄を含むものを用いると、PtもしくはPdの周囲に硫黄が残留し、被毒状態となるからである。

【0025】こうした還元析出によれば、直径約1nm(ナノメートル)以下のレベルの遷移金属の微粒子を、実質的に全てPt又はPdの上に析出させることが比較的容易である。

【0026】Rhの担持は、例えば、硝酸ロジウムRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、塩化ロジウムRhCl<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O等のロジウム化合物を用い、蒸発乾固法、含浸法、沈殿法、イオン交換法、吸着法、還元析出法等によって行うことができる。これら触媒成分の担持の順序として、好ましくは、先ず担体上にPtとPdの少なくとも一方が担持されるが、次いで上記の仕方にて担持する遷移金属とRhは、担持の順序はいずれを先にしてもよい。

【0027】なお、本発明における用語「遷移金属」は、周期律表の3A~7A族、8族、及び1B族のd-ブロック元素とf-ブロック元素を含む元素であり(但し、Pt、Pd、Au、及びRhを除く)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)が例示され、より好ましくは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、イットリウム、モリブデン、ルテニウム、銅、セリウム、ネオジムである。

【0028】このようにして得られる第1の態様の触媒は、好ましくは、X/Mの質量比が0.005~0.3、より好ましくは0.01~0.2であり、第3の態様の触媒は、好ましくは、X/Mの質量比が0.005~0.3、より好ましくは0.01~0.2であり、かつRh/Mの質量比が0.05~0.5、より好ましくは0.05~0.3となるように原料比を調節して調製される。なお、担体上にPt及び/又はPd、遷移金属、及びRh以外の金属成分が、Pt、Pd、遷移金属、及びRhの合計質量を基準に数質量%以下の量で含まれていても、本発明の目的と効果において許容されることができる。

【0029】第2又は第4の態様の触媒は、第1又は第3の態様の触媒を高温雰囲気中に長期間曝すことにより発現し、即ち、第1又は第3の態様の触媒に含まれる触媒成分のPt及び/又はPd、遷移金属、及びRhは、担体上を移動してこれらが1つの粒子の中に共存する合金粒子を形成し、この合金粒子が担体に担持された状態の第2又は第4の態様の触媒が形成される。

【0030】この第2及び第4の態様の触媒において、触媒成分のPt及び/又はPd、遷移金属、及びRhは、これらの合計質量を基準に少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも75質量%が、直径0.5~20nm、より好ましくは、直径0.5~10nmの極めて微細な粒子として存在し、この粒子の中に含まれる触媒成分のX/M、Rh/Mの質量比は、第1又は第3の態様の触媒と同等である。

【0031】この第2及び第4の態様の触媒が、高温の雰囲気下で一旦形成されると、高温の排気ガスにさらに曝されても、合金粒子のそれ以上の肥大化が実質的に起こらず、触媒成分の高分散の担持状態が維持され、むしろ初期活性よりも高い触媒性能を継続して発揮することができる。

【0032】本発明の触媒を通常のハニカム型排気ガス浄化用触媒に適用するには、第1又は第3の態様の触媒をモノリス担体にウォッシュコート等により担持することよく、排気ガス浄化用触媒として使用される過程で、又は場合によりこの調製時の焼成工程で、第2又は第4の態様の触媒が発現する。

【0033】なお、一般的なγ-アルミナ等の酸化物を担体として第1又は第3の態様の触媒を調製し、この触媒を自動車等の内燃機関の排気ガス浄化用触媒に実用する場合、ジルコニア-セリア、アルミナ-セリア-ジルコ

ニア、セリア-ジルコニア-イットリアのようなセリウム含有複合酸化物を第1又は第3の態様の触媒と混合して担持することで、より一層の安定した排気ガス浄化性能を発揮させることができる。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

#### 【0034】

##### 【実施例】—触媒の調製—

以下に記載した仕方により、表1に摘要を示す実施例と比較例の触媒を調製した。ここで、実施例の触媒は、いずれも $\gamma$ -アルミナ粉末(比表面積約 $180\text{ m}^2/\text{g}$ )を担体として用い、この粉末の上にPt、遷移金属、及びRhを担持し、比較例では $\gamma$ -アルミナ粉末のほかに、ジルコニア粉末(比表面積約 $70\text{ m}^2/\text{g}$ )を担体として用い、いずれの例も担持される全触媒成分の量を、担体との合計質量を基準に2質量%とした。

#### 【0035】実施例1

$\gamma$ -アルミナ粉末を担体として用い、これにジニトロジアンミン白金溶液を含浸させ、次いで乾燥と大気中で $500^\circ\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行い、 $\gamma$ -アルミナ粒子の上に1.58質量%のPtが担持された粉末を得た。

【0036】このPt担持 $\gamma$ -アルミナ粉末の30gを200ccの30℃のイオン交換水に分散させ、得られたスラリーに、下記の試薬を下記の濃度となる量で順次に添加し、穏やかな攪拌下に24時間置くことで硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からNiを還元析出させた。

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$        $2.30 \times 10^{-2}$  質量%

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$       1.00 質量%

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$        $2.00 \times 10^{-1}$  質量%

【0037】この還元析出の後、スラリーをろ過・洗浄し、大気中で $120^\circ\text{C} \times 2$ 時間の乾燥を行い、さらに大気中で $500^\circ\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行って、0.1質量%のNiを担持した。得られたPt-Ni担持 $\gamma$ -アルミナに硝酸ロジウム水溶液を含浸させ、次いで、乾燥と大気中で $500^\circ\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行って0.316質量%のRhを担持し、 $\gamma$ -アルミナ粉末の上に合計で2質量%の触媒成分(Pt/Rh/Niの質量比=79.2/15.8/5)が担持された第3の態様の触媒Aを得た。

#### 【0038】実施例2～4

実施例1と同様に、 $\gamma$ -アルミナ粉末にジニトロジアンミン白金を用いてPtを担持し、硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いてNiを還元析出させ、次いで硝酸ロジウムを用いてRhを担持させる際において、これらの薬剤の量を調節し、表1に摘要を示す第3の態様の触媒B～Dを得た。

#### 【0039】実施例5

Pt担持 $\gamma$ -アルミナにNiを還元析出させた後、硝酸ロジウム、アスコルビン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム( $\text{NaBH}_4$ )を用いて $60^\circ\text{C}$ のスラリーを調製

し、Niと同様にRhを還元析出させた以外は実施例2と同様にして、表1に摘要を示す第3の態様の触媒Eを得た。

#### 【0040】実施例6

Pt担持 $\gamma$ -アルミナに、先に含浸によってRhを担持し、次いで還元析出によってNiを担持した以外は実施例2と同様にして、表1に摘要を示す第3の態様の触媒Fを得た。

#### 【0041】実施例7

Pt担持 $\gamma$ -アルミナに、先に、塩化ロジウム、アスコルビン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウムを用いて $60^\circ\text{C}$ の還元析出によってRhを担持し、次いで同様にして還元析出によってNiを担持した以外は実施例2と同様にして、表1に摘要を示す第3の態様の触媒Gを得た。

#### 【0042】実施例8～15

遷移金属化合物として、硝酸コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸マンガン $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸ネオジム $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、塩化モリブデン $\text{MoCl}_5$ 、塩化ルテニウム $\text{RuCl}_4$ を用い、Pt担持 $\gamma$ -アルミナに、実施例2と同様にして、アスコルビン酸ナトリウム、クエン酸三ナトリウム二水和物を用いて、これらの遷移金属化合物から遷移金属を還元析出させ、次いで、実施例2と同様にして、含浸によってRhを担持し、表1に摘要を示す第3の態様の触媒H～Oを得た。

#### 【0043】実施例16

実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金を用いて $\gamma$ -アルミナ粉末の上にPtを含浸担持し、次いで硝酸ニッケルを用いてNiを還元析出させ、2.14質量%のPtと0.286質量%のNiが担持された $\gamma$ -アルミナ粉末を得た。別に、ジルコニア粉末(比表面積約 $70\text{ m}^2/\text{g}$ )を担体として用い、この担体上に、硝酸ロジウム水溶液を用いて、1質量%のRhを含浸担持し、Rh担持ジルコニア粉末を得た。これらのPt-Ni、Rhがそれぞれ別々の担体に担持されたPt-Ni担持 $\gamma$ -アルミナ粉末、Rh担持ジルコニア粉末を7:3の質量比で乳鉢を用いて混合し、表1に概要を示す第1の態様の触媒Pを得た。

#### 【0044】比較例1

実施例1と同様にしてジニトロジアンミン白金を用いて $\gamma$ -アルミナ粒子の上に2質量%のPtを含浸担持した粉末を、触媒成分がPtのみの比較例の触媒aとした。

#### 【0045】比較例2

Niを還元析出せず、原料比を変えた以外は、実施例16と同様にして調製したものを、比較例の触媒bとした。

#### 【0046】比較例3

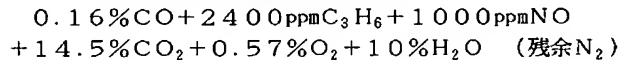
原料比を変えた以外は実施例1と同様にして、ジニトロ

ジアンミン白金を用いて $\gamma$ -アルミナ粒子の上にPtを含浸担持し、次いで硝酸ロジウムを用いて、実施例1と同様にしてRhを含浸担持したものを、比較例の触媒cとした。

#### 【0047】比較例4

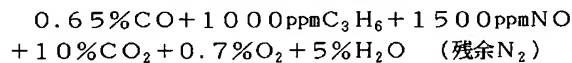
原料比を変えた以外は実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金を用いて $\gamma$ -アルミナ粒子の上にPtを含浸担持し、次いで塩化ロジウムを用いて、実施例7と同様にしてRhを還元析出させたものを、比較例の触媒dとした。

A/F=14.7のモデル雰囲気ガス組成：



【0049】次いで反応管内部に、下記に示す組成のA/F=14.6(ストイキ)のモデル雰囲気ガスを流通させ、400℃×5分間の前処理の後、触媒床温度を10

A/F=14.6のモデル雰囲気ガス組成：



このようにして測定された各触媒の1000℃耐久処理後におけるT50を表1にまとめて示す。

#### 【0048】触媒性能の評価

上記の実施例の触媒A～Pと比較例の触媒a～dを、それぞれ圧縮・解砕し、直径約1～3mmのペレット状の触媒に成形した。これらの触媒の各2.0gを、実験室用の排気ガス浄化性能評価装置の反応管内部に設置し、下記に示す組成のA/F=14.7のモデル雰囲気ガスを流通させ、触媒床温度を20℃/分の速度で昇温させながら、700℃、800℃、又は1000℃の温度に高め、それらの温度に3時間曝す耐久処理に供した。

#### 【0050】

【表1】

	触媒	第1金属		第2金属		第3金属		第2担体	金属		担持比率質量％比	1000℃耐久後 HC50％ 浄化温度/℃
		元素	担持法	元素	担持法	元素	担持法		元素	担持法		
実施例1	A	Pt	含浸	Ni	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	79.2/15.8/5	253
実施例2	B	Pt	含浸	Ni	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	246
実施例3	C	Pt	含浸	Ni	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	66.7/13.3/20	265
実施例4	D	Pt	含浸	Ni	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	50/10/40	257
実施例5	E	Pt	含浸	Ni	還元析出	Rh	還元析出	—	—	—	76/15/10	241
実施例6	F	Pt	含浸	Rh	含浸	Ni	還元析出	—	—	—	75/15/10	274
実施例7	G	Pt	含浸	Rh	還元析出	Ni	還元析出	—	—	—	75/15/10	265
実施例8	H	Pt	含浸	Co	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	244
実施例9	I	Pt	含浸	Fe	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	243
実施例10	J	Pt	含浸	Co	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	250
実施例11	K	Pt	含浸	Mn	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	247
実施例12	L	Pt	含浸	Nd	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	245
実施例13	M	Pt	含浸	Y	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	266
実施例14	N	Pt	含浸	Mo	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	252
実施例15	O	Pt	含浸	Ru	還元析出	Rh	含浸	—	—	—	75/15/10	250
実施例16	P	Pt	含浸	Ni	還元析出	—	—	ジルコニア	Rh	含浸	75/15/10	319
比較例1	a	Pt	含浸	—	—	—	—	—	—	—	100/0/0	350
比較例2	b	Pt	含浸	—	—	—	—	ジルコニア	Rh	含浸	83.3/16.7/0	322
比較例3	c	Pt	含浸	Rh	含浸	—	—	—	—	—	83.3/16.7/0	346
比較例4	d	Pt	含浸	Rh	還元析出	—	—	—	—	—	83.3/16.7/0	341

【0051】図2は、触媒Bと触媒bについて、耐久処理前と、700℃、800℃、及び1000℃で3時間の耐久処理後のT50を示すものである。ここで、触媒Bと触媒bでは、耐久処理による排気ガス浄化性能の変化が全く相違することが分かる。

【0052】即ち、比較例の触媒bでは、耐久処理に供することによって排気ガス浄化性能が初期性能より低下し、耐久処理温度が高くなるほど浄化性能が低下すると

いった通常の変化を示している。これに対し、本発明の触媒Bは、耐久処理の温度が700℃、800℃、1000℃と高くなるにしたがってT50が低下しており、耐久処理に供することによって、排気ガス浄化性能が初期性能よりも向上するといった、従来の触媒には見られない極めて特異な変化を示している。

【0053】図3は、Pt/Rh/Mの質量比がいずれも75/15/10の本発明の触媒と比較例の触媒、及

び触媒成分がPtのみの比較例の触媒について、100℃×3時間の耐久処理後のT50を示すものである。この図3の結果より、同じ担体上にPt、遷移金属、及びRhの3成分を担持した本発明の触媒はいずれも、Ptのみを担持した比較例の触媒a、3成分を含むがRhを別の担体に担持した触媒Pよりも顕著に耐久性能が高いことが分かる。

#### 【0054】合金触媒の形態観察

上記の実施例と比較例の各触媒について、耐久処理の後で、透過型電子顕微鏡(TEM)による形態観察と、エネルギー分散型X線分光分析(EDX)による電子顕微鏡像のスポット領域における元素分析を行った。耐久処理の前では、各触媒はいずれも、分解能約1nmのTEMにおいて金属粒子は観察されず、EDXからは、担体の表面の全体に触媒成分の存在が分析された。この結果から、耐久処理の前では、担持した触媒成分は、明確な粒子の形態を有しない極めて微細な状態で存在しているものと判断される。

【0055】これに対し、耐久処理の後では、実施例と比較例の各触媒について、図4～5のTEM像に見られるように、シンタリングによって成長した金属粒子が観察された。図4は、触媒BをA/F=14.7の条件で1000℃×3時間の耐久処理に供した後のTEM像であり、直径約2～3nmの金属粒子が見られる。この金属粒子をEDXによって元素分析したところ、Pt、Ni、及びRhの3成分が分析され、1つの粒子の中にこれらの3成分が共存することが確認された。

【0056】図5は、同様に、触媒bをA/F=14.7の条件で1000℃×3時間の耐久処理に供した後のTEM像であり、シンタリングによって成長した直径約40～60nmの金属粒子が見られる。

【0057】これらのTEM像とEDX分析より次のことが分かる。分解能約1nmのTEMによって観察されない微細な耐久処理前の触媒成分は、耐久処理によってシンタリングし、分解能約1nmのTEMによって観察される大きさの粒子に成長する。

【0058】しかしながら、第3の態様の触媒から発現する触媒成分が共存した第4の態様の触媒は、1000℃×3時間といった厳しい促進された耐久処理の後であっても、粒子径が約2～3nmと極めて微細な状態が維持されており、したがって、かかる第4の態様の触媒の微細な担持状態は、自動車エンジン用排気ガス浄化用触媒の通常の使用条件下では、長期間にわたって維持されることができる。これに対し、比較例の触媒では、かかる微細な粒子径を大きく上回る粒子に成長しており、シンタリングによって到達する触媒成分の粒子径には格段の相違が見られる。

【0059】また、このように、本発明の触媒において粒子径が極めて微細な段階でシンタリングが停止すること、及び共存する触媒成分の電子状態が高温雰囲気下で

最適化されることが、図2に示すような初期活性よりも高い触媒性能を発揮する効果をもたらすものと考えられる。

#### 【0060】実施例17

γ-アルミナ粉末(比表面積約180m<sup>2</sup>/g)を担体として用い、これにジニトロジアンミン白金溶液を含浸させ、次いで乾燥と大気中で500℃×2時間の熱処理を行い、γ-アルミナ粒子の上に2質量%のPtが担持された粉末を得た。

【0061】このPt担持γ-アルミナ粉末の30gを200ccの30℃のイオン交換水に分散させ、得られたスラリーに、アスコルビン酸ナトリウム(1.00質量%)、クエン酸三ナトリウム二水和物(2.00×10<sup>-1</sup>質量%)及び硝酸鉄の順に添加し、穏やかな攪拌下に24時間置くことで硝酸鉄Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>OからFeを還元析出させた。この還元析出の後、スラリーを濾過・洗浄し、大気中で120℃×2時間の乾燥を行い、さらに大気中で500℃×2時間の熱処理を行って、0.22質量%のFeを担持した。

【0062】別に、ジルコニア粉末(比表面積約70m<sup>2</sup>/g)を担体として用い、この担体上に、硝酸ロジウム水溶液を用いて、1質量%のRhを含浸担持し、Rh担持ジルコニア粉末を得た。これらのPt-Fe担持γ-アルミナ粉末及びRh担持ジルコニア粉末とセリアージルコニア固溶体を1:0.53:1の質量比で乳鉢を用いて混合し、第1の態様の触媒Qを得た。

#### 【0063】実施例18

実施例17において、硝酸鉄の代わりに硝酸コバルトを用いることを除き、同様にして2質量%のPt及び0.22質量%のCoを担持したPt-Co担持γ-アルミナ粉末を得た。このPt-Co担持γ-アルミナ粉末を、実施例17と同様にして1質量%Rh担持ジルコニア粉末及びセリアージルコニア固溶体と1:0.53:1の質量比で乳鉢を用いて混合し、第1の態様の触媒Rを得た。

#### 【0064】実施例19

実施例17において、硝酸鉄の代わりに硝酸マンガンを用いることを除き、同様にして2質量%のPt及び0.22質量%のMnを担持したPt-Mn担持γ-アルミナ粉末を得た。このPt-Mn担持γ-アルミナ粉末を、実施例17と同様にして1質量%Rh担持ジルコニア粉末及びセリアージルコニア固溶体と1:0.53:1の質量比で乳鉢を用いて混合し、第1の態様の触媒Sを得た。

#### 【0065】実施例20

実施例17において、担体としてγ-アルミナの代わりにアルミナーセリアージルコニアを用い、同様にして1質量%のPt及び0.11質量%のFeを担持させ、これを1質量%Rh担持ジルコニア粉末と1:0.27の質量比で乳鉢を用いて混合し、第1の態様の触媒Tを得た。



た。

【0066】比較例5

実施例17と同様にしてジニトロジアンミン白金を用いて $\gamma$ -アルミナ粒子の上に2質量%のPtを含浸担持し、これを1質量%Rh担持ジルコニア粉末とセリアージルコニア固溶体と1:0.53:1の質量比で乳鉢を用いて混合し、比較例の触媒eを得た。

【0067】比較例6

担体として $\gamma$ -アルミナの代わりにアルミナーセリアージルコニアを用い、比較例5と同様にして2質量%のPtを担持させ、これを1質量%Rh担持ジルコニア粉末

リッチモデル雰囲気ガス組成:

1.1%CO+4800ppmC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+1000ppmNO+14.4%CO<sub>2</sub>+0.3%  
O<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub>O (残余N<sub>2</sub>)

リーンモデル雰囲気ガス組成:

0.1%CO+1200ppmC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+1000ppmNO+14.4%CO<sub>2</sub>+1.1%  
O<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub>O (残余N<sub>2</sub>)

【0069】次いで反応管内部に、下記に示す組成のA/F=14.6(ストイキ)のモデル雰囲気ガスを流通させ、400℃×5分間の前処理の後、触媒床温度を10℃/分の速度で降温させながら、CO、NO及びC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

A/F=14.6のモデル雰囲気ガス組成:

0.65%CO+1000ppmC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+1500ppmNO+10%CO<sub>2</sub>+0.7%  
O<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub>O (残余N<sub>2</sub>)

このようにして測定された各触媒の耐久処理後におけるT50を図6にまとめて示す。

【0070】また、触媒Q及び触媒eについて、耐久試験前と耐久試験後のCO吸着量を測定し、その結果を図7に示す。

【0071】図6の結果より、同じ担体上にPtと遷移金属の2成分を担持した本発明の触媒はいずれも、Ptのみを担持した比較例の触媒よりも顕著に耐久性が高いことが分かる。さらに、図7に示すように、遷移金属を担持させることにより、耐久試験前、すなわち新品触媒のCO吸着量は低下する。これは遷移金属がPt粒子表面上に存在しており、COの吸着を妨げているためと考えられる。一方、耐久試験前と試験後の比較において、本発明の触媒QのCO吸着量低下分はきわめて小さい。これは遷移金属の担持によりPtのシンタリングが抑制されているためであると考えられる。

と1:0.27の質量比で乳鉢を用いて混合し、比較例の触媒fを得た。

【0068】—触媒性能の評価—

上記の実施例の触媒Q~Tと比較例の触媒e~fを、それぞれ圧縮・解砕し、直径約1~3mmのペレット状の触媒に成形した。これらの触媒の各2.0gを、実験室用の排気ガス浄化性能評価装置の反応管内部に設置し、下記に示す組成のリッチ及びリーンのモデル雰囲気ガスを、リッチ/リーン=1分/1分で1000℃×5時間流通させ、耐久処理に供した。このモデル雰囲気ガスの流量は4.5リットル/分/2.0g触媒成分とした。

の50%浄化温度(T50)を測定した。このモデル雰囲気ガスの流量は6.0リットル/分/0.015g触媒成分とした。

【0072】

【発明の効果】触媒成分のシンタリングが抑制され、経時的に安定して触媒性能を発揮する排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒の想定される形態を示すモデル図である。

【図2】耐久処理条件と触媒性能の関係を示すグラフである。

【図3】各触媒の触媒性能を比較したグラフである。

【図4】触媒成分の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。

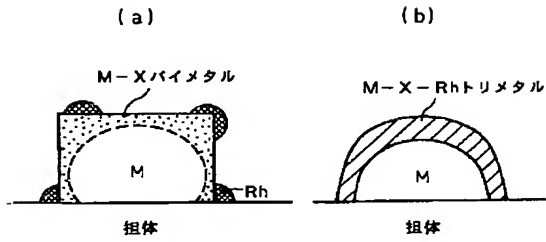
【図5】触媒成分の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。

【図6】各触媒の触媒性能を比較したグラフである。

【図7】各触媒のCO吸着量を比較したグラフである。

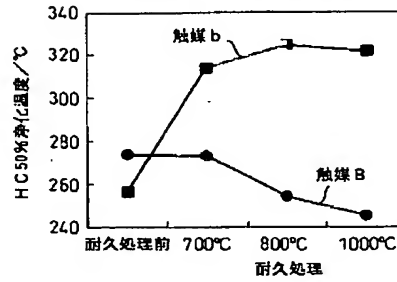
【図1】

図1 本発明の触媒の想定される形態



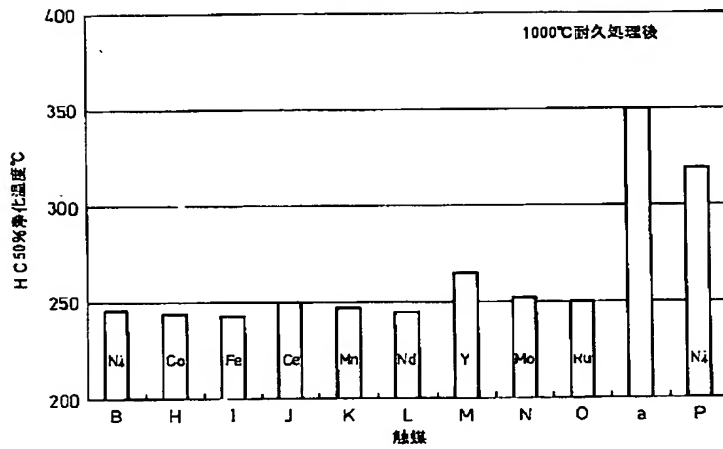
【図2】

図2 耐久処理温度に対する触媒性能の変化



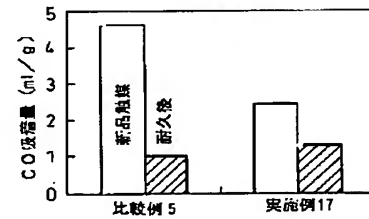
【図3】

触媒性能の比較



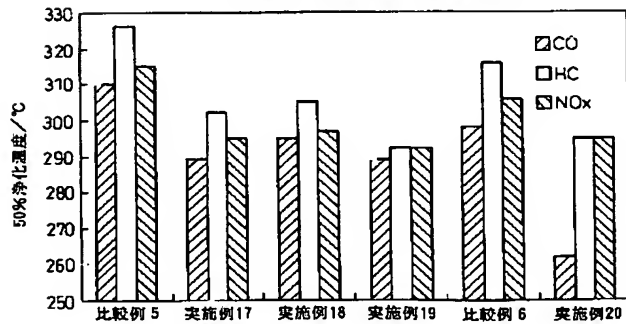
【図7】

図7 CO吸着量比較



【図6】

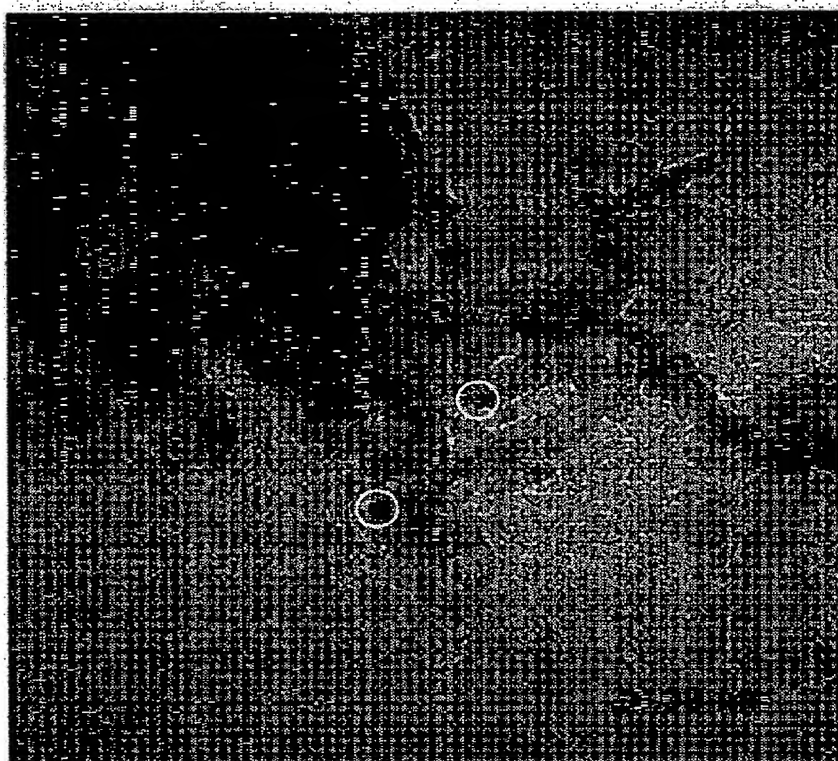
Dynamic 1000℃耐久後の50%浄化温度



(10) 03-181293 (P2003-181293A)

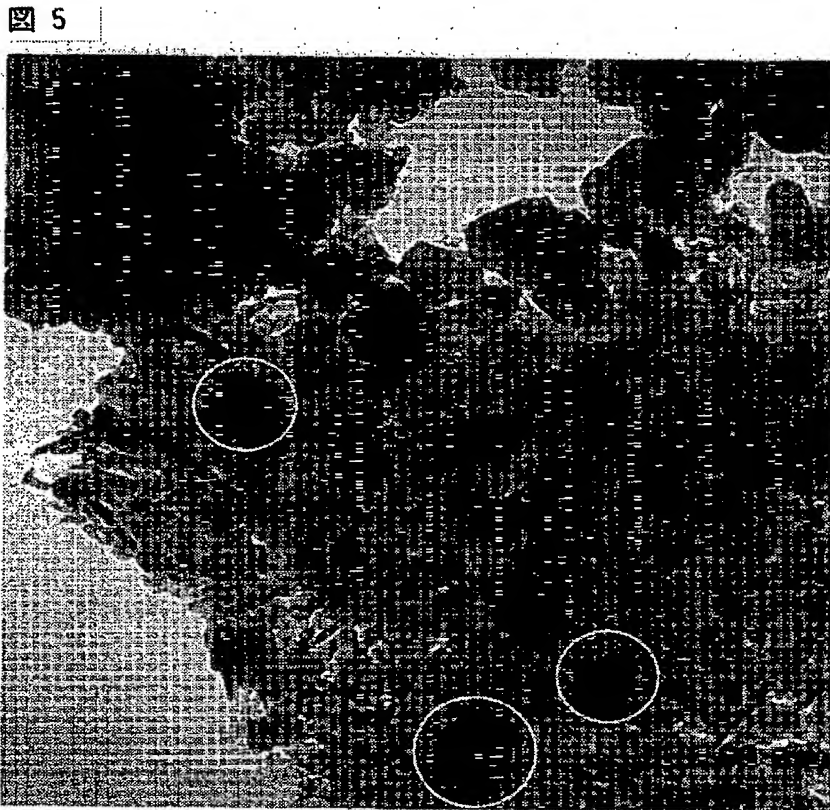
【図4】

図 4



実施例 2 触媒 B  $A/F = 14.7$   $1000^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ Hr}$  耐久処理後

【図5】



比較例 2 触媒 b  $A/F = 14.7$   $1000^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ Hr}$  耐久処理後

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
B 0 1 J 23/656		B 0 1 J 23/64	1 0 4 A
37/02	1 0 1		1 0 3 A
(72)発明者	田村 央		
	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動		
	車株式会社内		
(72)発明者	三宅 慶治		
	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動		
	車株式会社内		

(註 2) ) 03-181293 (P2003-181293A)

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X  
BA08X BA18X BA19X BA26X  
BA28X BA30X BA31X BA32X  
BA33X BA36X BA37X BA38X  
BA41X BB01  
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B  
BA05A BA05B BB02A BB02B  
BC02C BC21C BC29A BC31A  
BC40A BC40B BC43A BC43B  
BC44A BC44B BC59A BC59B  
BC62A BC62B BC66A BC66B  
BC67A BC67B BC68A BC68B  
BC70A BC70B BC71A BC71B  
BC72A BC72B BC75A BC75B  
BE06C CA03 CA09 EA02Y  
EB18Y ED06 FA03 FC03  
FC08